

(1953). (44) *Comp. rend. Soc. biol.* **143**, 1123. (45) *J. Chem. Soc.* **1950**, 2158. (46) *J. Org. Chem.* **16**, 94 (1951). (47) *Proc. Roy. Soc.* **132**, 119 (1944). (48) *Press. Méd.* **58**, 1502 (1951) (C.A. 6300, 1950). (49) U.S. 2,503,285 (C.A. 6885, 1950). (50) C. A. 7291, 1950. (51) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2718 (1950). (52) *Klin Wochschr.* **15**, 1403 (1936). (53) *Helv. Chim. Acta.* **24**, 458 (1941). (54) *Helv. Chim. Acta.* **24**, 26 (1941). (55) *G. Am. Chem. Soc.* **65**, 262 (1943). (56) *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1897 (1945). (57) *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1087 (1944). (58) *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3862 (1948). (59) *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 4012 (1949). (60) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3760 (1949). (61) *Comp. rend Soc. biol.* **144**, 1145 (C.A. 5809, 1951). (62) U.S. 2,535,085. (63) U.S. 2,538,794. (64) *J. Org. Chem.* **15**, 1013 (1950). (65) *J. Org. Chem.* **15**, 343 (1950). (86) *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3987, 1650 (1949). (67) *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 262 (1943). (68) *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1582 (1943). (69) *J. Pharmacol. Exptl. Therp.* **99**, 245 (1950). (70) *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1645 (1944). (71) *J. Pharmacol Exptl. Therap.* **86**, 139 (1946). (72) *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 4012 (1949). (73) *Deut. Med. Wochschr* **75**, 890 (1950). (74) U.S. 2,554,017 (C.A. 8559, 1950). (75) *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* **100**, 19 (1950). (76) *Brit.* 625,811 (C.A. 2034, 1950). (77) *Helv. Chim. Acta.* **34**, 374 (1951). (78) *J. Am. Soc.* **68**, 2345 (1945). (79) *Swiss* 243,925, 249,036, ~249,043 (1948). (80) *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3095 (1948). (81) *J. Org. Chem.* **14**, 783 (1949). (82) C.A. 9514, 1951. (83) *J. Am. Pharm. Assoc.* **39**, 138. (84) *Collotion Czech. Chem. Communs.* **15**, 671 (1950). (85) U.S. 2,527,574 (C.A. 2022, 1951). (86) U.S. 2,549,863 (C.A. 8034, 1951). (87) *Swiss* 257,635 (C.A. **43**, 7956). (88) *Brit.* 621,062. (89) *Gazy. Chim. Itall.* **80**, 281 (1950), (C.A. 3831, 1951). (90) *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3352 (1949). (91) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3004 (1951). (92) *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3352 (1949). (93) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3885 (1951). (94) *Rec. trau. Chim.* **69**, 1118 (1951). (95) *Rec. Trav. Chim.* **69**, 1109 (1951). (96) *Dutch.* 65,819 (C.A. 2024, 1951). (97) *J. Pharm. Soc.* **71**, 11 (1951). (98) *J. Org. Chem.* **14**, 839 (1949). (99) U.S. 2,556,102 (C.A. 10,261, 1951). (100) *Acta. Chem. Scand.* **4**, 578 (1950) (C.A. 2450, 1951). (101) *D.R.P.* 259,577 (1913). (102) *Swiss* 206,236 (C.A. 948, 1950). (103) *薬学雑誌* **72**, 614 (1952). (104) *薬学雑誌* **73**, 437 (1953). (105) *J. Indian Chem. Soc.* **26**, 771 (1949), (C.A. 3212, 1950). (106) *Swiss* 266,236. (107) *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 542 (1948). (108) *J. Chem. Soc.* **1949**, 2546. (109) *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* **89**, 205 (1947). (110) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 721 (1950). (111) U.S. 2,523,612 (C.A. 2030, 1951). (112) *Bull. Soc. Chim. France*, **1949**, 433 (C.A. 1453, 1950).

嶋野 武, 野村新太郎, 山本正史: アゼムシロの成分研究\*

Takeshi Shimano, Shintaro Nomura and Masashi Yamamoto:

Constituents of *Lobelia vadicans* Thump. (*Campanulaceae*).

北米及びカナダ原産の *Lobelia inflata* L. 中から数種のロベリン系アルカロイドが単離されている<sup>(1)</sup>。又同属の「サワギキョウ」*Lobelia sessilifolia* Lamb. から S-Lobelin が単離されている<sup>(2)</sup>。著者等は同属の「アゼムシロ」*Lobelia vadicans* Thumb. (一年生匍匐草で全株無毛, 葉は線状或いは長楕円形の披針形, 疎細歯牙縁, 又は少々全縁である。池溝, 田野等の水湿地に野生し, 夏秋の候淡紅紫色の小花をつける草本である。) を6月乃至9月に採集して材料とし, 60%アルコール抽出液の毛管分析を行い, ドラーゲンドルフ試薬を噴霧した所β帯に於て紅色を呈した。之によりロベリン系アルカロイドの含有を推測したので本研究を開始した。

含有塩基の抽出方法は Wieland 氏法<sup>(1)</sup>と酸性白土吸着法<sup>(3)</sup>によつた。著者等は先ず前者の方法によつて得た

\* 第5回 日本薬学会発表 昭和28年。

(1) Heinrich Wieland: *B.* **54**, 1784 (1921); *A.* **444**, 55 (1925); *A.* **491** 14, (1932).

(2) 久保田晴光, 中島晴吉, 伊藤亮一: *日本薬物学雑誌* (昭4).

(3) 近藤龍, 市川重春, 藤田知一郎: *衛生研究所彙報* **57**, 89 (昭16); **57**, 101 (昭16).

粗アルカロイド塩酸塩を、温湯に溶して結晶 (I) mp. 130~131°, 光沢ある巾広い無色針晶を得た。この結晶析出母液を濃縮放冷しても結晶化しないので、2n-アルコール性塩酸で分解した後エーテルで結晶を析出させて25%アルコールから再結晶し、塩酸塩として結晶 (II) mp. 188°を得た。更に母液を処理したが、一片晶状物を得たのみであつたのでこれ以上の追及を断念した。

結晶 (I) は  $[\alpha]_D^{15} -42.85^\circ$  (アルコール), 塩酸塩 mp. 182°。濃硫酸と少量の硝酸によつて帯淡緑色を呈し強熱しても変化しない。モリブデン硫酸でバラ色となり熱すれば青色に変化する。又本品を封管中で加熱すればアセトフェノン  $C_6H_5-CO-CH_3$  mp. 20.5° を生成する。本品を氷酢酸に溶解し無水クロム酸で酸化して mp. 188° の塩酸塩 (結晶 a) を得た。この遊離塩基は光学的に不活性である (結晶 b)。結晶 (II) を遊離塩 (結晶 II') とすればバラ形に合一した針状結晶 mp. 99° となる。臭素塩 mp. 108° 塩酸塩 mp. 188° で光学的に不活性である。本品を無水クロム酸で強く酸化してメン型のスコポリン酸 mp. 225~226° を得た。結晶 (II') と結晶 (b) を混融しても融点降下はしなかつた。よつて同一物である事が推察出来る。又結晶 (b) を封管中で水と共に熱してアセトフェノン mp. 20.5° を得た。結晶 (I) が光学的に活性で、結晶 (II') が不活性である事から対称型である事が予想される。又 1/10000 mol. のロベリン及びロベラニンの純酒精溶液について吸収スペクトルを測定 (光源は鉄の弧火, 電流4アンペア, 電極間隙 1cm, 石英板を通じ Baly 氏吸収管) した所其の吸収曲線は第1表の如くであつた。又吸着法により得た結晶 (III) と前法の結晶 (I), 結晶 (IV) と前法の結晶 (I) は誘導体, 旋光度及び混融の結果夫々同一物である事を推察し得た。収量は Wieland 法によるとロベリン 0.028%, ロベラニン 0.015% であり, 吸着法では 0.029%, 0.016% で後者が稍々良好であつた。アゼムシロ中のアルカロイド含量を定量した所 0.058% であつた。

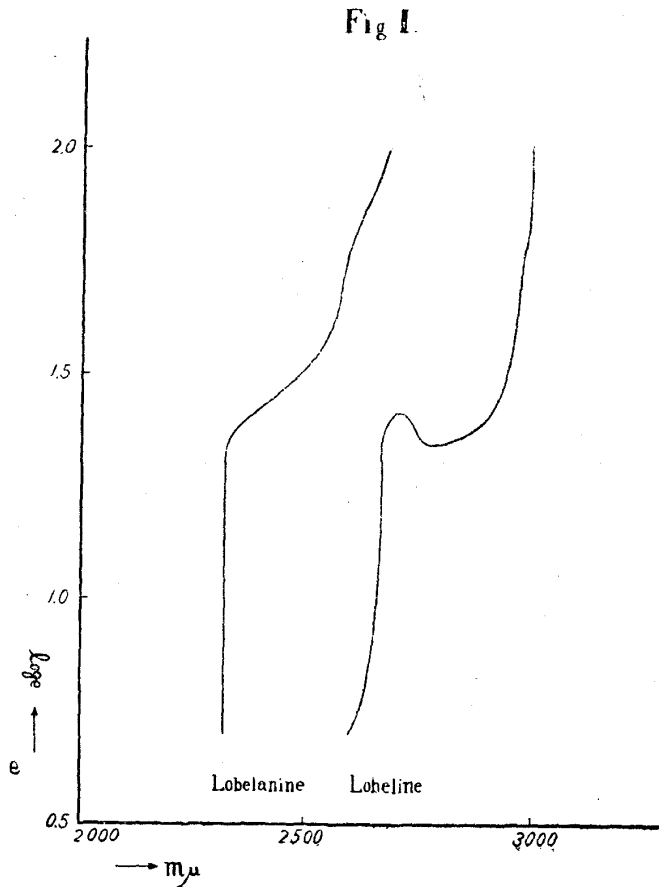
以上の点から著者等の得た結晶を文献<sup>(1)</sup>から推察するに Wieland の得たロベリン (I)(IV), ロベラニン (II) (III) と同一なものと考えられ亦推察の如くアゼムシロ中にロベリン型アルカロイドが含有せられている事が判つた。

終りに本研究に際して種々御鞭撻御便宜を賜つた學長宮道博士, 光学試験の勞を煩した本学水野瑞夫氏, 材料蒐集に協力された平井賢吾氏始め生薬教室学生諸氏に深甚の謝意を表する。

### 実験の部

#### (A) ロベリン, ロベラニンの抽出

(イ) Wieland 氏法によつて細切した「アゼムシロ」を、弱酢酸酸性の水に一晝夜浸漬する。これを压榨分離して得た褐色液を炭酸ソーダで弱アルカリ性としてエーテルに移行させ、次いで硫酸酸性の水に転溶させて分離し、更にアルカリ性としてからエーテルを加えて振盪し塩基を再びエーテルに移行させる。この操作を反覆しエーテル溶液を合一し、エーテルを溜去して黄色蜂蜜状の塊を得た。これを5%塩酸に溶解し、その容量の $\frac{1}{20}$ 宛のクロロホルムで20回激しく振盪分離し、クロロホルム溶液を減圧蒸留して鮮黄色の塩基を得た。これを約2倍容の水で60°C 約10分間浸出すると褐色のシロップを得る。これを濾過し固形アルカリ及び濃硫酸を入れた真空乾燥器中に放置し析出した塩酸塩を濾取して熱湯から再結晶する。この粗アルカロイドを温湯に溶解し、分液ロ



ートに入れて過冷させ、エーテル存在下に少量のナトロン鹼液を加えると塩基は遊離してエーテルに移行する。これを分離し、エーテル層を少量の水で十分洗滌した後炭酸カリで脱水しエーテルを留去して結晶を得る。アルコールから数回再結晶して光沢ある巾広い無色針状結晶〔結晶Ⅰ〕mp 130~131°を得た。収量 0.028%。ロベリン析出母液から溶媒を除去するとシロップ状となり結晶化しない。これを氷冷して 2n アルコール性塩酸で中和し層が出来る迄エーテルを加えると数時間後に塩酸塩の結晶が析出する。この結晶を急速に吸引濾過して 8 倍量の 25% アルコールから再結晶すると塩酸ロベラニン〔結晶Ⅱ〕を得る。mp 188° 収量 0.015%。

塩酸ロベラニン析出母液を水で稀釈しエーテル及びアルコールを減圧蒸留で除き、1n の苛性ソーダ溶液を加えると褐色の脂肪様物質を沈着する。この濾液を冷時飽和溶液となし、尙析出する脂肪様物質を除き濾液を数日間放置したが析出物を見なかつた。脂肪様物質の少量のアセトン浸出液を濃縮すると一片晶状物質を得たが精査は保留した。

#### (ロ) 酸性白土による吸着法

細切したアゼムシロを 1% 酢酸水 (0.8~1.0% pH 3.8~4.0) に浸漬し濾過する。浸出濾液に酢酸鉛溶液を注加して攪拌処理し不純物を洗滌せしめ一夜放置後これを濾別した。ここに得た清澄濾液を酸性白土で処理し、アルカロイドの吸着せしめる。これを静置し白土の沈降するのをまつて濾過水洗し、白土をメタノールに浸漬して水分を少許含有する程度とした後メタノールを分離し白土を粉末とする。ここに得たアルカロイド含有酸性白土粉末に 4 倍量のクロロホルムを注加し、メタノール性苛性ソーダで pH 8.5~9.0 とし、1 時間ずつ 2 回攪拌抽出を行う。クロロホルム抽出液を合併して稀ソーダ水で洗滌した後これを減圧濃縮する。クロロホルム抽出濃縮液に n-塩酸を注加し、pH 2 以下となし攪拌振盪する。次いで酸液を強アンモニア水でアルカリ性となしクロロホルムで 2 回振盪する。クロロホルム抽出液は合併し、水洗した後 n-塩酸で振盪して酸性とする (pH 3.8)。クロロホルム層を分取し脱水後減圧濃縮 (炭酸ガスを通じつつ) してクロロホルムの大部分を留去する。残液に水を添加して減圧濃縮を続行し完全にクロロホルムを留去してから氷室中に放冷して結晶 (Ⅲ) mp 188° (収量 0.016%) を得た。濾液をアンモニアアルカリ性としてからエーテルで振盪し、エーテルを除去して氷室中に放置して結晶Ⅲを得た。本品をエーテル及びベンゾールから再結晶した。mp 130~131°  $[\alpha]_D^{15} = -42.85$  (アルコール) 塩酸塩 mp 182°。収量 0.029%。

#### (B) ロベリン

光沢を有する巾広い無色針状結晶 mp 130~131°。水、石油エーテルに難溶。クロロホルム、熱ベンゾール、熱アルコールに易溶。濃硫酸と共に少量の硝酸を加えると帯淡綠色を呈し強熱しても変化しない。モリブデン硫酸でバラ色を呈し熱すれば青色となる。塩酸塩 mp 182°。

#### (C) ロベリンよりアセトフェノンの生成

0.01 g の塩基を 0.2 cc の水と共に封管中で 6 時間 110°C に加熱後開きエーテルで抽出する。エーテル溶液を稀塩酸及び水で洗いエーテルを留去し残渣を水蒸気蒸留すると無色の油状物を得る。これをエーテルにとり、エーテルを留去すればアセトフェノン mp 20.5° が残留する。収量 0.0025 g。

#### (D) ロベリンよりロベラニンの生成

0.06 g のロベリンを 0.3 cc の純氷酢酸に溶解し、これに 0.03 g の無水クロム酸を少量の水と 0.2 cc の氷酢酸との混液に溶かしたものを加え、20 分間水浴上で加温し冷後少量の亜硫酸水溶液を加える。これを水で稀釈してから炭酸ソーダでアルカリ性となしエーテルで抽出する。このエーテル溶液を少々過剰の 2n 塩酸と振盪してロベラニン塩酸塩 (結晶 a 0.035 g) を得た。この母液を炭酸ソーダでアルカリ性としてからエーテル抽出し、炭酸カリで脱水後塩酸ガスエーテル溶液を加えて 0.025 g の塩酸塩 (結晶 a) mp 188° を得た。

#### (E) ロベラニン

バラ形に合一した針状結晶 mp 99°。光学的不活性。エーテル、石油エーテルに僅かに溶ける。アセトン、ベンゾール、ピリジン、クロロホルムに易溶。塩酸塩 mp 188°。臭素塩 mp 188°。

#### (F) ロベラニンよりスコポリン酸の生成

ロベラニン 0.13 g を 20 cc の 33% 硫酸に溶解し、水浴上で加温しながら 1.5 時間かかつて 0.3 g の無水ク

ロム酸を 1.5cc の水に溶解したものを加える。氷冷すると安息香酸の結晶が析出して来る。過剰のクロム酸を亜硫酸で還元して、エーテルで抽出すればエーテル溶液から安息香酸が得られる。

水溶液に過飽和バリット水を加えてクロム酸及び硫酸を除き更に炭酸ガスを通じてバリウムを除去しこの母液を減圧濃縮するとスコボリン酸の結晶が得られる。水より再結晶 mp 225~226°。

### 嶋野 武, 小瀬洋喜：黄蜀葵子の成分研究（第1報）\*

#### Takeshi Shimano and Yōki Ose: Components of Seeds of *Hibiscus Manihot* L. I.

黄蜀葵 *Hibiscus Manihot* L. の主根は日本薬局方第四・第五版に黄蜀葵根 *Radix Hibiscus* として、第六版にトロロアオイ *Hibiscus* として収載されており、その成分についての発表もあるが、種子に関する研究には未だ接しない。筆者等は偶々トロロアオイ栽培用に供する種子を岐阜県農業協同組合から入手したのでその成分研究を行い、現在までに 2, 3 の特殊成分の存在を知ると共にこれが油脂資源として優れたものであることを認め、茲に油脂成分を中心として特殊成分に関する現在の知見を第1報として報告する。

黄蜀葵子 *Manihot* Seed は直径 3~4 mm, 100 粒について求めた1粒の平均重量は 13.6 mg の円腎形の小粒子で、その有面は黒褐色乃至黒色を呈している。一般成分は Table 1 の如くであり風乾物中 16.59% に上る

Table 1. Analytical Data of *Manihot* Seeds.

	Water	Solids	Crude Protein	Crude -Fat	Crude -Fibre	Water Soluble Non-N-Subst	Total Nitrogen	Suger As Glucose	Inorganic Substance
Air Dry	10.28	89.75	18.25	16.59	28.19	21.35	2.92	17.24	5.34
Perfect Dry	—	100.00	20.34	18.49	31.42	23.80	3.37	19.22	5.95

脂肪分を含んでいる。この粗脂肪は汚緑褐色を呈する比重 0.919 の透明な液体でエライヂン試験に依つて半固体状となる半乾性油である。その各恒数は Table 2 に示す如くである。これを常法に従つて加水分解後 Varren-tropp 法によつて処理すると固体脂肪酸 29.92%, 液体脂肪酸 70.07% を得る。固体脂肪酸はメチルエステルを経て分割した結果パルミチン酸 84.78%, ステアリン酸 7.33%, ミリスチン酸 5.08% から成ることを認めた。

Table 2. Constants of *Manihot* Seeds Oil.

Out-side view	Specific Weight	Eleidgin Test	Iodo Value	Acid Value	Saponification Value	Ester Value
Greenish Brown	0.919	Semi Solid	109	1.3	195.2	193.9

\* 昭和 25 年 7 月 第 3 回薬学大会で要旨講演。